

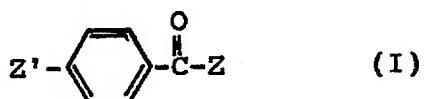
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : C07C 49/84, 49/83, 49/82 C07C 69/00, 59/90, 59/84 C07C 143/11, 143/00, 97/10 C07C 93/06, C08F 2/50 G03F 7/10	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 86/05778 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Oktober 1986 (09.10.86)
---	----	---

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP86/00198 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. April 1986 (02.04.86) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 35 12 179.3 (32) Prioritätsdatum: 3. April 1985 (03.04.85) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder: MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG[DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE). (72) Erfinder: KÖHLER, Manfred ; Hebbelstrasse 38, D-6100 Darmstadt (DE). OHNGEMACH, Jörg ; Taubenstrasse 6, D-6107 Reinheim (DE). WEHNER, Gregor ; Reuterallee 12, D-6100 Darmstadt (DE). GEHLHAUS, Jürgen ; Vier Morgen 7, D-6147 Lautertal 1 (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AU, KR. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> <i>VS 486194</i>
---	--

(54) Title: PHOTO-INITIATORS FOR PHOTO-POLYMERIZATION OF UNSATURATED SYSTEMS

(54) Bezeichnung: FOTOINITIATOREN FÜR DIE FOTOPOLYMERISATION VON UNGESÄTTIGTEN SYSTEMEN



(57) Abstract

Compounds of the general formula (I) in which Z represents $\text{CH}^1\text{R}^2(\text{OR}^3)$ or phenyl; R^1 represents H, C_{1-6} -alkyl or phenyl; R^2 represents H, C_{1-6} -alkyl or C_{1-6} -alkoxy; R^3 represents H, C_{1-6} -alkyl or C_{1-6} -alkanoyl and Z' represents $\text{Y}-[(\text{CH}_2)_m-\text{X}]_n-$, X being CH_2 or O and Y being OH, COOH, SO_3H including their alkali-, earth-alkali or ammonium salts as well as their salts with an organic nitrogen base; NRR' with R and R' representing each H, C_{1-20} -alkyl or C_{1-4} -hydroxyalkyl, as the case may be, quaternized or in form of the acid addition salts; n, m representing each the numbers 1-4, are outstandingly suitable as photo-initiators for the photo-polymerization of ethylenic unsaturated compounds, particularly in aqueous systems.

(57) Zusammenfassung

Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin Z $\text{CR}^1\text{R}^2(\text{OR}^3)$ oder Phenyl bedeutet mit R^1 : H, C_{1-6} -Alkyl oder Phenyl; R^2 : H, C_{1-6} -Alkyl oder C_{1-6} -Alkoxy; R^3 : H, C_{1-6} -Alkyl oder C_{1-6} -Alkanoyl und Z' $\text{Y}-[(\text{CH}_2)_m-\text{X}]_n-$ bedeutet mit X: CH_2 oder O; Y: OH, COOH, SO_3H einschliesslich deren Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze sowie deren Salze organischer Stickstoffbasen; NRR' mit R und R' jeweils H, C_{1-20} -Alkyl oder C_{1-4} -Hydroxyalkyl, gegebenenfalls quarterniert oder in Form der Säureadditionssalze; n, m jeweils die Zahlen 1-4, eignen sich in hervorragender Weise als Fotoinitiatoren für die Fotopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen insbesondere in wässrigen Systemen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT Österreich	FR Frankreich	ML Mali
AU Australien	GA Gabun	MR Mauritanien
BB Barbados	GB Vereinigtes Königreich	MW Malawi
BE Belgien	HU Ungarn	NL Niederlande
BG Bulgarien	IT Italien	NO Norwegen
BR Brasilien	JP Japan	RO Rumänien
CF Zentrale Afrikanische Republik	KP Demokratische Volksrepublik Korea	SD Sudan
CG Kongo	KR Republik Korea	SE Schweden
CH Schweiz	LI Liechtenstein	SN Senegal
CM Kamerun	LK Sri Lanka	SU Soviet Union
DE Deutschland, Bundesrepublik	LU Luxemburg	TD Tschad
DK Dänemark	MC Monaco	TG Togo
FI Finnland	MG Madagaskar	US Vereinigte Staaten von Amerika

- 1 -

Fotoinitiatoren für die Fotopolymerisation von ungesättigten Systemen

Die Erfindung betrifft neue Ketonderivate sowie deren Verwendung als Fotoinitiatoren für die Fotopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen bzw. solche enthaltender Systeme.

- 10 Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Verbindungen als Fotoinitiatoren für die Fotopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen in wässrigen Systemen sowie wässrige fotopolymerisierbare Systeme, enthaltend solche Ketonderivate. Des weiteren

15 betrifft die Erfindung Fotopolymerisationsverfahren zur Herstellung von wässrigen Polymerisat-Lösungen oder Polymerisat-Dispersionen sowie zur Herstellung wasserlöslicher oder hydrophiler Polymerisate, bei denen derartige Ketone als Fotoinitiatoren eingesetzt werden.

20 Darüberhinaus betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Verbindungen generell als Fotoinitiatoren, also auch in nichtwässrigen Systemen, sowie entsprechende fotopolymerisierbare Systeme.

25 Fotochemisch induzierte Polymerisationsreaktionen haben in der Technik große Bedeutung erlangt, insbesondere wenn es um eine schnelle Härtung von dünnen Schichten geht, wie z.B. bei der Härtung von Lack- und Harzüberzügen auf Papier, Metall und Kunststoff oder bei der

- 2 -

Trocknung von Druckfarben, da diese Verfahren sich gegenüber konventionellen Methoden zum Bedrucken und Beschichten von Gegenständen durch Rohstoff- und Energieersparnis und eine geringere Umweltbelastung auszeichnen.

Aber auch die Herstellung von Polymermaterialien an sich durch Polymerisation entsprechender ungesättigter monomerer Ausgangsmaterialien erfolgt vielfach fotochemisch. Bedeutungsvoll hierbei sind neben den üblichen Verfahren der Lösungspolymerisation in organischen Lösungsmitteln Lösung- und Emulsionspolymerisationen in wässrigen Systemen.

Da bei den genannten Reaktionen in der Regel keiner der Reaktionspartner in der Lage ist, die fotochemisch wirkende Strahlung in ausreichendem Maße zu absorbieren, müssen sogenannte Fotoinitiatoren zugesetzt werden, die an der gewünschten Reaktion nicht teilnehmen, aber in der Lage sind, eingestrahltes Licht oder UV-Strahlen zu absorbieren, die dabei aufgenommene Energie auf einen der Reaktionspartner zu übertragen und so aktive Starterradikale zu bilden, die ihrerseits die Fotopolymerisation auslösen. Wesentliche Kriterien für die Auswahl solcher Initiatoren sind unter anderem die Art der durchzuführenden Reaktionen, das Verhältnis des Absorptionsspektrums des Initiators zur spektralen Energieverteilung der verfügbaren Strahlenquelle, die Löslichkeit des Initiators in der Reaktionsmischung, die Dunkellagerstabilität des mit dem Initiator versetzten Reaktionssystems sowie die Beeinflussung der Endprodukte durch darin verbliebene Reste des Initiators und/oder der daraus während der fotochemischen Reaktion entstandenen Produkte. Insbesondere die Geschwindigkeit

der Reaktion hängt stark vom verwendeten Initiator ab. Deshalb hat es nicht an Versuchen gefehlt, neue Initiatoren zu suchen, die in ihrem Vermögen, die Fotopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen bzw.

5 die Härtung fotopolymerisierbare Systeme zu initiieren, eine gesteigerte Reaktivität zeigen.

Als Initiatoren für die Fotopolymerisation ungesättigter Verbindungen sind bisher hauptsächlich Benzophenonderivate, Benzoinether, Benzilketale, Dibenzosuberonderivate,

10 Anthrachinone, Xanthone, Thioxanthone, α -Halogenacetophenonderivate, Dialkoxyacetophenone und Hydroxyalkylphenone eingesetzt worden.

Die technische Anwendbarkeit vieler der genannten Substanzen wird jedoch bekanntermaßen durch eine Reihe von

15 Nachteilen zum Teil deutlich eingeschränkt. Hierzu gehört insbesondere die häufig zu geringe Reaktivität im Vermögen, die Fotopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen zu initiieren. Neben molekülspezifischer Reaktivität spielt hierbei vielfach die Löslichkeit bzw.

20 die möglichst gleichmäßige Einarbeitbarkeit der Fotoinitiatoren in den fotopolymerisierbaren Systemen eine entscheidende Rolle.

Für eine besondere Eignung für Fotopolymerisationsreaktionen in wässrigen Systemen bedeutet dies, daß die

25 Fotoinitiatoren im üblich angewendeten Konzentrationsbereich genügend wasserlöslich sein und gleichzeitig so reaktiv sein müssen, daß eine wirtschaftliche Ausnutzung der Bestrahlungsapparaturen gewährleistet ist. Wirtschaftliche Ausnutzung bedeutet hierbei nicht nur

30 die für eine vollständige Umwandlung von Monomermaterial in Polymerisat erforderliche Energiemenge, die

- 4 -

sich etwa in der bereitzustellenden Lampenleistung und der Bestrahlungsdauer niederschlägt, sondern vielfach auch der unter den Prozeßbedingungen erzielbare Polymerisationsgrad des herzustellenden Polymers, da hier-
5 von vielfältige Produkteigenschaften und entsprechende Anwendungsmöglichkeiten abhängen.

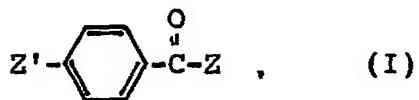
- Fotopolymerisationen in wässrigen Systemen mit Hilfe ausgewählter gängiger Fotoinitiatoren sind bekannt. Beispielsweise wird in der deutschen Offenlegungsschrift
10 DE-OS 2354006 ein Verfahren zur Herstellung stabiler Wasser-in-Öl-Emulsionen von wasserlöslichen Polymeraten beschrieben, wobei wasserlösliche Monomere in eine Wasser-in-Öl-Emulsion eingebracht werden und unter Zusatz mindestens eines Fotoinitiators fotopolymerisiert werden. Die deutsche Offenlegungsschrift DE-OS
15 2831263 beschreibt die Herstellung von wässrigen Polymerlösungen und Polymerdispersionen durch Fotopolymerisation, wobei Benzoinderivate, die quartäre Ammoniumgruppen enthalten, als Fotoinitiatoren eingesetzt werden.
20 In den europäischen Patentanmeldungen EP 0047009 und EP 0068189 wird die Herstellung hydrophiler Polymermaterialien durch fotochemische Lösungs- bzw. Emulsionspolymerisation im wässrigen Medium beschrieben, wobei auch Fotoinitiatoren eingesetzt werden.
25 Die in diesem Zusammenhang bekannt gewordenen Fotoinitiatoren genügen jedoch nicht den heutigen Ansprüchen hinsichtlich Reaktivität und Wasserlöslichkeit.

- Es bestand somit die Aufgabe, Fotoinitiatoren aufzufinden, die sowohl eine vorzügliche Löslichkeit in wässrigen Systemen als auch eine besonders hohe Reaktivität, insbesondere im Hinblick auf die Erzielung besonders hoher Molmassen, respektive Polymerisationsgrade, in den herzustellenden Polymeraten aufweisen.

- 5 -

Es wurde nun gefunden, daß diese Forderungen in hervorragender Weise von Ketonderivaten der allgemeine Formel I

5



worin

Z CR¹R²(OR³) oder Phenyl bedeutet mit

R¹ H, C₁₋₆-Alkyl oder Phenyl,

R² H, C₁₋₆-Alkyl oder C₁₋₆-Alkoxy,

10 R³ H, C₁₋₆-Alkyl oder C₁₋₆-Alkanoyl

und

Z' Y-[(CH₂)_m-X]_n- bedeutet mit

X CH₂ oder O,

Y OH; COOH, SO₃H einschließlich deren Alkali-,

15 Erdalkali- oder Ammoniumsalze sowie deren Salze organischer Stickstoffbasen; NRR' mit R und R' jeweils H, C₁₋₂₀-Alkyl oder C₁₋₄-Hydroxyalkyl, gegebenenfalls quarterniert oder in Form der Säureadditionssalze,

20 n, m jeweils die Zahlen 1-4,

erfüllt werden.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind hochwirksame Fotoinitiatoren und können generell in fotopolymerisierbaren Systemen eingesetzt werden, sofern in 25 diesen ethylenisch ungesättigte fotopolymerisierbare Verbindungen enthalten sind.

- 6 -

Die erfindungsgemäßen Fotoinitiatoren besitzen darüberhinaus; bedingt durch den speziellen Substituenten Z' am Phenylring der Phenon-Struktureinheit, einen ausgeprägt hydrophilen bzw. grenzflächenaktiven Charakter,

- 5 der diesen Verbindungen eine hohe Wasserlöslichkeit und somit vorzügliche Eigenschaften hinsichtlich einer gleichmäßigen Verteilbarkeit in wässrigen fotopolymerisierbaren Systemen verleiht. Dies kommt besonders vorteilhaft sowohl in solchen Systemen zum Ausdruck, in
10 denen sich das Monomermaterial in wässriger Lösung befindet, als auch in Systemen, in denen die photopolymerisierbaren Komponenten in wässrigem Medium dispergiert vorliegen.

Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen
15 der allgemeinen Formel I.

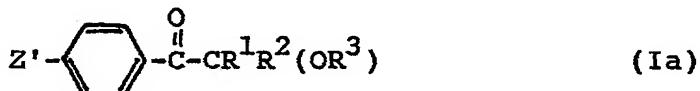
Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung von Ketonderivaten der allgemeinen Formel I als Fotoinitiatoren für die Fotopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen oder solche enthaltender
20 Systeme. Gegenstand der Erfindung ist insbesondere die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Fotoinitiatoren in wässrigen Systemen, etwa bei der Herstellung wässriger Polymerisat-Lösungen oder Polymerisat-Dispersions oder bei der Strahlungshärtung von Beschichtungen auf Basis wässriger Polymerisat-Dispersionen.
25

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin wässrige und nichtwässrige fotopolymerisierbare Systeme, enthaltend mindestens eine ethylenisch ungesättigte fotopolymerisierbare Verbindung sowie gegebenenfalls weitere bekannte und übliche Zusatzstoffe, wobei diese Systeme mindestens eine der Verbindungen der Formel I als Fotoinitiator enthält sowie Verfahren zu deren Fotopolymerisation.
30

- 7 -

Gegenstand der Erfindung sind darüber hinaus Fotopolymerisationsverfahren zur Herstellung von wässrigen Polymerisat-Lösungen oder Polymerisat-Dispersionen sowie zur Herstellung wasserlöslicher oder hydrophiler Polymerisate, wobei die Verbindungen der Formel I als Fotoinitiatoren eingesetzt werden.

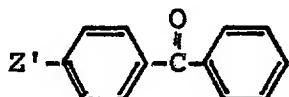
Die erfindungsgemäßen Ketonderivate leiten sich hinsichtlich ihrer strahlungsreaktiven Wirkgruppen strukturell von bekannten Fotoinitiatorstrukturen ab. In der allgemeinen Formel I kann Z die Gruppierung $-CR^1R^2(OR^3)$ 10 oder Phenyl bedeuten. Im ersten Fall ergeben sich Keton-derivate der Unterformel Ia



worin Z' , R^1 , R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben. Stehen R^1 und R^2 jeweils für Wasserstoff oder Alkyl und bedeutet R^3 Wasserstoff, Alkyl oder Alkanoyl, so ergeben sich aus Unterformel Ia durch Z' substituierte Hydroxy-, Alkoxy- und Alkanoyloxyalkylphenone, 15 stellen somit Derivate dieser mittlerweile sehr bedeutsamen Klasse von Fotoinitiatoren dar. Bedeutet in Unterformel Ia R^1 Alkyl oder Phenyl und R^2 Alkoxy, so gehören die entsprechenden Verbindungen zur Klasse 20 der Benzilketale und Dialkoxyacetophenone. Ist R^1 Phenyl und R^2 Wasserstoff oder Alkyl, so sind die entsprechenden Verbindungen Benzoine bzw. Benzoinether- 25 derivate.

- 8 -

Bedeutet statt dessen in Formel I Z Phenyl, so ergeben sich Ketonederivate der Unterformel Ib



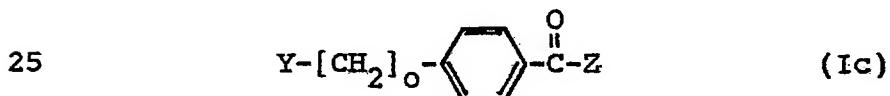
(Ib)

- 5 Entsprechende Verbindungen sind durch Z' substituierte Benzophenone.

Bevorzugte Fotoinitiatoren gemäß der Erfindung sind Verbindungen nach Unterformel Ia von denen wiederum die entsprechenden Hydroxyalkylphenonderivate besonders bevorzugt sind. In diesen Strukturen kann R¹ und R² gerad- oder verzweigtkettiges Alkyl mit bis zu 6 C-Atomen sein. Bevorzugte Hydroxyalkylphenonderivate sind solche, in denen R¹ und R² Methyl ist. R¹ und R² können aber zusammen auch ein Cycloalkansystem bilden. Verbindungen in denen diese einen Cyclohexanring bilden, sind ebenfalls bevorzugt.

In Formel I steht Z' für die Gruppierung Y-[CH₂]_m-X]_n. X kann hierin CH₂ oder O bedeuten; n und m stehen jeweils für die Zahlen 1-4.

- 20 Ist X CH₂, so ergeben sich Verbindungen, in denen der Rest Y über eine Alkylenbrücke mit 2 - 20 C-Atomen mit dem Phenylring der Phenon-Struktureinheit verknüpft ist, entsprechend der Unterformel Ic

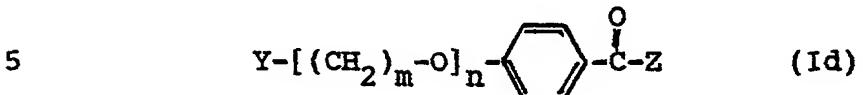


(Ic)

worin o die Zahlen 2 - 20 repräsentiert.

- 9 -

Steht X für O, so ergeben sich Verbindungen in denen der Rest Y über 1 - 4 Alkenyloxygruppen mit dem Phenylring verknüpft ist, entsprechend Unterformel Id



Verbindungen gemäß Formel Ic, in denen o die Zahlen 2 - 5 darstellt, sowie gemäß Formel Id, in denen n und m jeweils 1 oder 2 bedeuten, sind bevorzugt.

Y steht für OH, COOH, SO₃H sowie NRR'. Entsprechende Carbon- bzw. Sulfonsäure-Derivate können auch in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze sowie als Salze organischer Stickstoffbasen vorliegen. Letztere können sein organische Amine, in denen der Aminostickstoff eine oder mehrere Alkylgruppen mit bis zu 20 C-Atomen und/oder Hydroxyalkylgruppen mit bis zu 4 C-Atomen tragen kann oder in denen der Stickstoff Teil eines heterozyklischen Systems ist. Dies können sein insbesondere tertiäre Alkyl- bzw. Hydroxyalkylamine, Pyridin-, Piperidin- und Morpholinderivate. Besonders bevorzugte Salze mit organischen Stickstoffbasen sind solche, in denen diese Basen organische Amine sind, die als Koinitiatoren für Fotoinitiatoren bekannt sind oder die Tensidcharakter aufweisen. Beispiele hierfür sind Methyl-diethanolamin, N-(2-Hydroxyethyl)-morpholin, Cetylamin, Cetylpyridin.

In Verbindungen, in denen Y für NRR' steht kann R und R' jeweils Wasserstoff, Alkyl mit bis zu 20 C-Atomen oder Hydroxyalkyl mit bis zu 4 C-Atomen sein. Derartige Amiderivate können aber auch quarterniert sein oder in Form der Säureadditionssalze vorliegen wie beispielsweise in Form ihrer Salzsäure-, Schwefelsäure- oder Toluolsulfonsäuresalze.

- 10 -

Kombiniert man jeweils die Strukturteile gemäß den Unterformeln 1a oder 1b mit jenen der Unterformeln 1c oder 1d, insbesondere die jeweils bevorzugten Strukturvarianten, so gelangt man zu den bevorzugten Verbindungen der allgemeinen Formel I.

Es sind dies beispielsweise:

- 4-(2-Hydroxyethyl)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon
4-(3-Hydroxypropyl)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon
4-(2-Aminoethyl)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon
10 4-(3-Aminopropyl)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon
4-(2-Hydroxycarbonylethyl)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon
4-(3-Hydroxycarbonylpropyl)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon
15 4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon
4-(2-Aminoethoxy)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon
4-[2-(Hydroxymethoxy)-ethoxy]-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon
4-(2-Hydroxydiethoxy)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon
20 4-[2-(Hydroxycarbonylmethoxy)-ethoxy]-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon
4-(2-Hydroxyethyl)-benzophenon
4-(3-Hydroxycarbonylpropyl)-benzophenon
4-(2-Hydroxyethoxy)-benzophenon
25 4-(2-Hydroxyethoxy)-diethoxyacetophenon

Besonders bevorzugt ist die Verbindung:

4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon

- 11 -

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können nach Standardverfahren der organischen Chemie hergestellt werden. Die Reaktionsbedingungen hierbei können den Standardwerken der präparativen organischen Chemie entnommen werden, z. B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, oder ORGANIC SYNTHESIS, J. Wiley, New York London Sydney.

Verbindungen der allgemeinen Formel I können etwa in der Weise erhalten werden, daß man geeignete Phenylde-
rivate die durch Z' oder eine Gruppierung, die leicht
in Z' überführbar ist, substituiert sind, zur Einführung
der Fotoinitiatorwirkstruktur oder einer Vorstufe
hier von mit einem entsprechenden Carbonsäurehalogenid
nach Friedel-Crafts acyliert.

Als Ausgangsstoffe geeignete Phenylderivate sind etwa Ω-Phenylalkanole wie 2-Phenylethanol, Phenyl- oder Phenoxyalkancarbonsäuren wie Dihydrozimtsäure oder Phenoxyessigsäure, ein- oder mehrfach ethoxyliertes Phenol wie 2-Hydroxyethylphenylether geeignet. Für die Friedel-Crafts-Acylierung empfiehlt es sich, die terminalen funktionellen Gruppen durch geeignete, später wieder entfernbare Schutzgruppen zu schützen, etwa durch Acylierung im Falle der OH-Gruppe oder Verestierung im Falle der COOH-Gruppe.

Zur Erzeugung der Fotoinitiatorwirkstruktur des Hydroxy-alkylphenontyps kann beispielsweise mit Isobuttersäurehalogenid oder α-Chlorisobuttersäurehalogenid acyliert und anschließend die Hydroxy-, Alkoxy- oder Alkanoyloxygruppierung eingeführt werden. So führt beispielsweise

- 12 -

die Friedel-Crafts-Acylierung von acyliertem 2-Hydroxyethylphenylether mit Isobuttersäurechlorid und die anschließende Bromierung und Verseifung am tertiären C-Atom zu dem Fotoinitiator 4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl-2-hydroxy-
5 2-propylketon.

Diese Verbindung kann auch zu weiteren Fotoinitiatoren der Formel I umgewandelt werden, etwa durch Ethoxylierung an der terminalen OH-Gruppe oder durch Umsetzung mit Bromessigester und anschließende Verseifung, wobei
10 sich die Verbindung 4-[2-(Hydroxycarbonylmethoxy)-ethoxy]-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon erhalten lässt.

Der Austausch der OH-Gruppe durch Amino nach üblichen Methoden führt zu den entsprechenden Aminoderivaten, die sich bei Bedarf auch in Form der Säureadditionssalze er-
15 halten lassen.

Acyliert man die als Ausgangssubstanzen einzusetzenden Phenyldeivate beispielsweise mit Benzoylhalogenid, so erhält man sofort die entsprechenden Benzophenonderivate.
20 Acylierung mit Acetylhalogenid oder Phenylessigsäurehalogenid und anschließende Oxidation führt zu Acetoinen bzw. Benzoinen, die wiederum zu den Dialkoxyacetophenonen, Benzoinethern und Benzilketalen weiterverarbeitet werden können.

25 Die Verbindungen der Formel I können als Fotoinitiatoren generell in fotopolymerisierbaren Systemen eingesetzt werden, sofern in diesen ethylenisch ungesättigte, foto-polymerisierbare Verbindungen enthalten sind. Hierbei erfolgt ihre Anwendung völlig analog wie für bekannte
30 Fotoinitiatoren üblich.

- 13 -

Der Zusatz zu den fotopolymerisierbaren Systemen in den üblichen Mengen von etwa 0,01-20 Gew.%, vorzugsweise 0,1-10 Gew.%, geschieht in der Regel durch einfaches Lösen und Einröhren, da die meisten der erfindungsgemäß 5 zu verwendenden Fotoinitiatoren flüssig oder in den zu polymerisierenden Systemen zumindest gut löslich sind. Unter einem zu polymerisierenden System wird ein Gemisch von durch freie Radikale initiierbaren mono- oder polyfunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomeren, 10 Oligomeren, Prepolymeren, Polymeren oder Mischungen dieser Oligomeren, Prepolymeren und Polymeren mit ungesättigten Monomeren verstanden, das, falls erforderlich oder erwünscht, weitere Zusätze wie z.B. Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, aber auch 15 weitere bekannte Fotoinitiatoren sowie Reaktionsbeschleuniger enthalten kann.

Als ungesättigte Verbindungen kommen alle diejenigen infrage, deren C=C-Doppelbindungen durch z.B. Halogenatome, Carbonyl-, Cyano-, Carboxy-, Ester-, Amid-, Ether- 20 oder Arylgruppen oder durch konjugierte weitere Doppel- oder Dreifachbindungen aktiviert sind. Beispiele für solche Verbindungen sind Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Methyl-, Ethyl-, n-oder tert. Butyl-, Cyclohexyl-, 25 2-Ethylhexyl-, Benzyl-, Phenoxyethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, niederes Alkoxyethyl-, Tetrahydrofurfurylacrylat oder methacrylat, Vinylacetat, -propionat, -acrylat, -succinat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcarbazol, Styrol, Divinylbenzol, substituierte Styrole, sowie die 30 Mischungen von solchen ungesättigten Verbindungen.

- 14 -

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I werden bevorzugt verwendet als Fotoinitiatoren bei der UV-Härtung von dünnen Schichten wie beispielsweise Lackbeschichtungen auf allen hierfür üblichen Materialien und Trägern. Diese können vornehmlich Papier, Holz, textile Träger, Kunststoff und Metall sein. Ein wichtiges Anwendungsgebiet ist auch die Trocknung bzw. Härtung von Lacken, Druckfarben und Siebdruckmaterialien, von denen letztere bevorzugt bei der Oberflächenbeschichtung bzw. -gestaltung von beispielsweise Dosen, Tuben und metallenen Verschlußkappen eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen insbesondere vorzüglich als Fotoinitiatoren für die Fotopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen in wässrigen Systemen aufgrund ihres ausgeprägten hydrophilen Charakters.

Unter wässrigen Systemen sind solche zu verstehen, in denen ethylenisch ungesättigte Monomermaterialien in Wasser gelöst und/oder emulgiert sind. Hierbei können diese Systeme entweder nur ein bestimmtes Monomer oder auch Gemische von copolymerisierbaren Monomeren unterschiedlichen Typs enthalten. Es kommen alle solche ethylenisch ungesättigten Verbindungen in Frage, die in ausreichendem Maße wasserlöslich sind oder sich problemlos in Wasser emulgieren lassen. In erster Linie trifft dies auf Vinyl- und Acrylverbindungen zu, die durch entsprechende funktionelle Gruppen eine hohe Polarität aufweisen. Beispiele hierfür sind vornehmlich olefinisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren, wie etwa Acrylsäure, Methacrylsäure, Malein- und Fumarsäure, deren Alkali- und Ammoniumsalze, Amide und Nitrile dieser Säuren, wie Acrylamid, Methacrylamid, Maleinimid,

- 15 -

Acrylnitril, Methacrylnitril, wasserlösliche Vinylverbindungen, wie N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcarbazol. Die fotopolymerisierbaren wässrigen Systeme können 10-80 Gew. %, vornehmlich 30-70 Gew. %, an diesen 5 Monomermaterialien enthalten.

Neben den genannten Monomermaterialien können die strahlungshärtbaren Systeme noch weitere übliche copolymerisierbare ungesättigte Verbindungen enthalten. Dies können sein praktisch alle übrigen bisher nicht genannten Monomere wie Acryl- und Methacrylsäureester, 10 Vinylderivate wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol, Divinylbenzol, mehrfach ungesättigte Verbindungen als Quervernetzer wie etwa Ethylendiacrylat, Hexandioldiacrylat, Trimethyloldiacrylat oder Pentaerythrittriacrylat. Auch ist der Zusatz von ungesättigten Oligomeren, Präpolymeren oder Polymeren wie etwa auf Basis acrylierter Polyester-, Epoxy- und Urethanharze möglich. In wässrigen Systemen liegen derartige 15 copolymerisierbare Zusätze im allgemeinen gegenüber 20 den wasserlöslichen Monomeren in untergeordneter Menge vor und übersteigen in der Regel kaum einen Anteil von 20 Gew. % des gesamten polymerisierbaren Materials.

Im Falle von wässrigen Systemen können diesen weiterhin noch übliche Cosolventien, Lösungsvermittler oder Emulgatoren zugefügt werden. Beispiele hierfür sind aliphatische Mono- oder Polyalkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Glycol, Glycerin, anionische, kationische, amphotere oder nichtionische Tenside wie sulfonierte Paraffinkohlenwasserstoffe, Alkylsulfate, Alkalosalze 25 von Fettsäuren, Fettalkoholsulfate, Polyglycolether, 30 ethoxylierte Alkylphenole. Derartige Zusätze können in den allgemein üblichen Mengen eingesetzt werden.

- 16 -

Die Zubereitung von wässrigen fotopolymerisierbaren Systemen erfolgt in an sich üblicher Weise, etwa durch Lösen bzw. homogenes Vermischen der einzelnen Komponenten, wobei die erfindungsgemäßen Fotoinitiatoren in 5 den hierfür üblichen Konzentrationen von 0,01 bis etwa 20 Gew. %, bezogen auf den Gehalt an polymerisierbarem Material, eingesetzt werden können. Aufgrund ihrer hohen Aktivität und vorzüglichen Wasserlöslichkeit können die erfindungsgemäßen Fotoinitiatoren bevorzugt 10 in einer Menge von 0,1-10 Gew. %, insbesondere von 0,5-5 Gew. %, bezogen auf den Gehalt an polymerisierbaren Material, den wässrigen fotopolymerisierbaren Systemen zugesetzt werden.

Es ist vorteilhaft, neben den erfindungsgemäßen Fotoinitiatoren in den fotopolymerisierbaren Systemen Reaktionsbeschleuniger einzusetzen. Als Reaktionsbeschleuniger können beispielsweise organische Amine, Phosphine, Alkohole und/oder Thiole, die alle mindestens eine zum Heteroatom α -ständige CH-Gruppe aufweisen, zugesetzt 15 werden. Geeignet sind z. B. primäre, sekundäre und tertiäre aliphatische, aromatische, araliphatische oder heterozyklische Amine wie etwa Butylamin, Dibutylamin, Tributylamin, Cyclohexylamin, Benzylidimethylamin, Di-cyclohexylamin, Triethanolamin, N-Methyldiethanolamin, 20 Phenyl-diethanolamin, Piperidin, Piperazin, Morpholin, Pyridin, Chinolin, p-Dimethylaminobenzoesäureester, 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (Michlers Keton) oder 4,4'-Bis-diethylamino-benzophenon. Besonders bevorzugt sind tertiäre Amine wie beispielsweise Triethylamin, 25 Tri-isopropylamin, Tributylamin, Octyl-dimethylamin, Dodecyl-dimethylamin, Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, N-Butyl-diethanolamin oder Tris-(hydroxypropyl)-amin. 30

- 17 -

Diese häufig auch als Co-Initiatoren bezeichneten Reaktionsbeschleuniger werden ebenfalls in den hierfür üblichen Mengen eingesetzt.

Wässrige fotopolymerisierbare Systeme, die als Reaktionsbeschleuniger ein tertiäres organisches Amin enthalten, stellen eine besonders bevorzugte Form der vorliegenden Erfindung dar.

Durch die Einwirkung von energiereicher Strahlung, vorzugsweise UV-Licht, auf die die erfundungsgemäßen Fotoinitiatoren enthaltenden fotopolymerisierbaren Systeme kann die Fotopolymerisation ausgelöst werden. Die Fotopolymerisation erfolgt nach an sich bekannten Methoden durch Bestrahlen mit Licht oder UV-Strahlung des Wellenlängenbereichs von 250-500 nm, vorzugsweise von 300-400 nm. Als Strahlenquellen können Sonnenlicht oder künstliche Strahler verwendet werden. Vorteilhaft sind zum Beispiel Quecksilberdampf-Hochdruck-, -Mitteldruck- oder -Niederdrucklampen sowie Xenon- und Wolframlampen.

Die Durchführung der Fotopolymerisation unter Verwendung der erfundungsgemäßen Fotoinitiatoren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich geschehen. Die Bestrahlungsdauer hängt von der Art der Durchführung, von der Art und Konzentration der eingesetzten polymerisierbaren Materialien, von Art und Menge der verwendeten Fotoinitiatoren und von der Intensität der Lichtquelle ab und kann im Falle von Massopolymerisation je nach Größe des Ansatzes im Bereich weniger Sekunden bis Minuten, bei Großansätzen etwa aber auch bis im Stundenbereich liegen.

- 18 -

Die Polymerisationstemperatur ist frei wählbar und kann + 5 bis ca. 100 °C betragen, wobei die Durchführung bei Raumtemperatur bevorzugt ist. Eventuelle freiwerdende Polymerisationswärme kann durch übliche Kühlungsmaßnahmen abgeführt werden.

Je nach Art und Gehalt an polymerisierbarem Material in den erfindungsgemäßen wässrigen fotopolymerisierbaren Systemen können durch Fotopolymerisation wässrige Polymerisat-Lösungen oder Polymerisat-Dispersionen erhalten werden, deren Gehalt an Polymermaterial zwischen 10 und 80 Gew. %, üblicherweise zwischen 30 und 70 Gew. % liegt. Aufgrund der hohen Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Fotoinitiatoren erfolgt die Umsetzung von Monomer- in Polymermaterial praktisch quantitativ.

Üerraschend hierbei ist, daß mit den erfindungsgemäßen Fotoinitiatoren im Vergleich zu bekannten Fotoinitiatoren bei sonst gleichen Prozeßbedingungen Polymerisate mit erheblich höheren mittleren Molmassen erhalten werden können. Dementsprechend können die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten wässrigen Polymerisat-Lösungen und Polymerisat-Dispersionen in einem vielfältigen und weiten Anwendungsbereich eingesetzt werden. So eignen sich die Lösungspolymerivate beispielsweise hervorragend als Flockungsmittel für die Abwasserreinigung, als Hilfsmittel bei der Papierherstellung und in der Textilindustrie. Die Polymerisat-Dispersionen eignen sich vorzüglich zum Beschichten von Papier, Vliesstoffen und Leder und lassen sich ebenfalls als Grundmaterialien für Anstriche und Klebemittel einsetzen.

Aus den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymerisat-Lösungen bzw. -Dispersionen läßt sich auch das Polymermaterial nach üblichen Verfahren isolieren und kann damit in reiner Form für die verschie-

- 19 -

densten Anwendungszwecke zur Verfügung gestellt werden. So eignen sich beispielsweise hochmolekulare teilvernetzte Polymerisate auf Acrylsäurebasis aufgrund ihres hydrophilen Charakters besonders als Absorptionsmaterialien für Wasser bzw. wässrige Elektrolytlösungen wie etwa Körperflüssigkeiten. Solche Polymermaterialien verfügen über eine hohe Kapazität und können oft ein Vielfaches ihres Eigengewichtes an derartigen Flüssigkeiten binden. Sie lassen sich somit besonders vorteilhaft bei der Herstellung von Saugkörpern, etwa in Hygiene- und Körperpflegeartikeln wie beispielsweise Babywindeln verwenden. Hierbei können diese Polymerisate in loser oder kompakter Form oder aufgebracht auf geeignete Trägermaterialien, wie Textilgebilde auf Gewebe- oder Vliesbasis oder auf Papiererzeugnisse zur Anwendung gelangen.

Die nachfolgenden Beispiele beschreiben die Herstellung der Fotoinitiatoren, ihre Anwendung in wässrigen und nichtwässrigen Systemen und zeigen im Vergleich mit bekannten Fotoinitiatoren deren vorteilhafte Eigenschaften bei der Fotopolymerisation in wässrigen Systemen im Hinblick auf die Erzielung einer besonders hohen Molmasse im Polymerisat.

Beispiel 1:

- 25 Herstellung von 4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon
- a) Zu 880 g (6,6 Mol) wasserfreiem Aluminiumchlorid in 480 ml Dichlormethan werden bei -5 bis 0 °C 336 g (3,2 Mol) Isobuttersäurechlorid innerhalb von 40 Minuten unter Rühren zugetropft. Danach werden bei der gleichen Temperatur 540 g (3,0 Mol) 2-Phenoxyethylacetat innerhalb von 2 Stunden zuge-

- 20 -

- tropft. Man röhrt nach der Beendigung des Zutropfens noch weitere 2 Stunden bei der angegebenen Temperatur und gießt die Reaktionsmischung dann in ein Gemisch aus 1,8 l konzentrierter Salzsäure und 5 kg Eis. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Schicht mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, getrocknet, eingeengt und der Rückstand im Vakuum destilliert.
- 10 Man erhält 740 g (98,7 %) 4-(2-Acetoxyethoxy)-phenyl-2-propylketon mit Siedepunkt 145-152 °C/0,3-0,5 Torr.
- b) 15 250 g (1,0 Mol) 4-(2-Acetoxyethyloxy)-phenyl-2-propylketon werden in 200 ml Eisessig gelöst und unter Rühren bei 25 °C innerhalb von 2 Stunden mit 192 g (1,2 Mol) Brom versetzt. Es wird ca. 10 Stunden nachgerührt und dann in 3 l Eisessig eingegossen. Das Produkt wird mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden getrocknet und durch Einengen erhält man 365 g eines dickflüssigen Öles. Dieses wird in 1 l Ethanol gelöst und unter Rühren bei 25 °C innerhalb von 20 Minuten mit 380 g 32 %iger Natronlauge versetzt. Es wird 10 Minuten nachgerührt und dann das Ethanol entfernt. Der ölige Rückstand wird in 3 l Eiswasser gegeben und diese Mischung extrahiert man mehrmals mit insgesamt 1,5 l Essigsäureethylester. Nach dem Trocknen, Filtrieren und Einengen der Lösung werden 250 g öliges Rohprodukt isoliert. Durch Umkristallisation aus Aceton/Petrolether und/oder chromatographische Aufreinigung erhält man 145 g (65 %) 4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon in Form einer farblosen Festsubstanz vom Schmelzpunkt 88-90 °C.

- 21 -

Beispiel 2:

Analog zu Beispiel 1, jedoch mit 2-Phenylethylacetat als Ausgangssubstanz, wird erhalten: 4-(2-Hydroxyethyl)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon

5 Beispiel 3:

Analog, jedoch mit 3-Phenylpropylacetat als Ausgangssubstanz, wird erhalten: 4-(3-Hydroxypropyl)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon

Beispiel 4:

- 10 Analog, jedoch mit 4-Phenylpropionsäuremethylester als Ausgangssubstanz, wird erhalten: 4-(2-Hydroxycarbonyl-ethyl)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon.

Beispiel 5:

- 15 Analog, jedoch mit 4-Phenylbuttersäuremethylester als Ausgangssubstanz, wird erhalten: 4-(2-Hydroxycarbonyl-propyl)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon vom Schmelzpunkt 57 °C.

- 20 Durch Umsetzung der erhaltenen Säure mit wäßriger Natriumcarbonatlösung wird das entsprechende Natriumsalz erhalten. Schmelzpunkt: 210°.

Durch Umsetzung mit wäßriger Ammoniumcarbonatlösung wird das entsprechende Ammoniumsalz erhalten. Schmelzpunkt: 142°.

- 22 -

Beispiel 6:

Herstellung von 4-(2-Hydroxyethoxy)-benzophenon:

- a) Zu 240 g (1,8 Mol) wasserfreiem Aluminiumchlorid
in 1200 ml Dichlormethan werden bei -5 °C 135 g
5 (0,75 Mol) 2-Phenoxyethylacetat innerhalb von 40
Minuten unter Rühren zugetropft. Danach werden bei
der gleichen Temperatur 110 g (0,78 Mol) Benzoyl-
chlorid innerhalb von 2 Stunden zugetropft. Man
röhrt nach der Beendigung des Zutropfens noch eine
10 weitere Stunden bei der angegebenen Temperatur und
gießt die Reaktionsmischung dann in ein Gemisch
aus 450 ml konzentrierter Salzsäure und 570 g Eis.

Die organische Phase wird abgetrennt und die wäß-
rige Schicht mit Dichlormethan extrahiert. Die ver-
einigten organischen Phasen werden mit Wasser ge-
waschen, getrocknet, eingeengt und der Rückstand
im Vakuum destilliert. Man erhält 107 g (92 %)
15 4-(2-Acetoxyethoxy)-benzophenon mit Siedepunkt
178-182 °C/0,25 Torr.

- b) 43 g (0,15 Mol) 4-(2-Acetoxyethoxy)-benzophenon
werden in 60 ml Ethanol gelöst und mit 17 ml
32 %iger Natronlauge 20 Minuten unter Rühren am
Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit Salz-
säure neutralisiert wobei das Endprodukt als weiße
20 Festsubstanz ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird
in 500 ml Wasser gegeben, der Feststoff abgesaugt,
gewaschen und im Vakuum bei 50 °C 5 Stunden getrock-
net. Man erhält 35 g (95 %) 4-(2-Hydroxyethoxy)-
25 benzophenon von Schmelzpunkt 82 °C.

- 23 -

Beispiel 7:

Analog zu Beispiel 6, jedoch mit 2-Phenylethylacetat als Ausgangssubstanz, wird erhalten: 4-(2-Hydroxyethyl)-benzophenon.

5 Beispiel 8:

Analog zu Beispiel 6, jedoch mit 4-Phenylbuttersäure-methylester als Ausgangssubstanz, wird erhalten: 4-(3-Hydroxycarbonylpropyl)-benzophenon.

Beispiel 9

10 Strahlungshärtung einer nichtwässrigen Beschichtung

Ein UV-härtbares Bindemittelsystem, das aus 75 Gew.-Teilen eines oligomeren Epoxidacrylates (Laromer[®] LR 8555 der Fa. BASF) und 25 Gew.-Teilen Hexandioldiacrylat besteht, wird mit 5 Gew.-Teilen 4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon (Initiator nach Beispiel 1) versetzt.

Die gebrauchsfertige Formulierung wird auf entfettete Glasplatten (10 x 10 cm) mit Spiralrakeln in einer Dicke von 50 µm aufgebracht. Anschließend werden die Beschichtungen in einem Bestrahlungsgerät ("Mini-Cure"- Gerät der Fa. Primarc Ltd.) unter einer Quecksilbermitteldrucklampe (Lampenleistung 80 Watt/cm) mit einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min gehärtet. Der Belichtungsabstand beträgt ca. 10 cm.

25 Es werden voll ausgehärtete, klebfreie Beschichtungen erhalten.

In analoger Weise erhält man gleichermaßen gute Ergebnisse mit den Initiatoren der Beispiele 2-8.

Beispiel 10

Strahlungshärtung einer nichtwässrigen Beschichtung

Ein UV-härtbares Bindemittelsystem, bestehend aus
60 Gew.-Teilen eines acrylierten Polyurethan-Prepoly-
mers (Prepolymer VPS 1748, Fa. Degussa AG), 40 Gew.-
5 Teilen Hexandioldiacrylat, 15 Gew.-Teilen Pentaerythrit-
triacrylat und 5 Gew.-Teilen 4-(2-Hydroxyethyl)-phenyl-
2-hydroxy-2-propylketon (Initiator nach Beispiel 2)
wird analog zu Beispiel 6 zu 50 µm dicken Beschichtungen
10 verarbeitet und bei einer Bandgeschwindigkeit von 30 m/
min gehärtet. Es werden voll ausgehärtete, klebfreie
Beschichtungen erhalten.

Die entsprechende Verwendung der Initiatoren nach Bei-
spiel 1 sowie 3-8 ergibt gleichermaßen gute Ergebnisse.

15 Beispiel 11

UV-härtbare Druckfarbe

63,5 Teilen eines Epoxidacrylatharzes (Laromer® 8555 der
Firma BASF, Ludwigshafen) werden mit 36,5 Teilen Butan-
dioldiacrylat und 20 Teilen Heliogenblau auf einer Drei-
20 walze angerieben. Innerhalb von 10 Minuten werden 5 Teile
4-(2-Hydroxyethyl)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon (Ini-
tiator nach Beispiel 2) in die Suspension eingerührt.
Die so erhaltene Druckfarbe wird in 1 µm Schichtdicke
auf Kunstdruckpapier verdrückt und bei einer Bandge-
25 schwindigkeit von 50 m/min mit einer Strahlungsleistung
von 160 W/cm ausgehärtet. Die erhaltenen Druckbogen sind
sofort stapelfähig.

Analog Beispiel 11 können die in den Beispielen 1 sowie
3-8 genannten Fotoinitiatoren als UV-Härter für Druck-
30 farben verwendet werden.

Beispiel 12

UV-härtbarer Weiß-Lack

63,5 Gew.-Teile eines Urethanacrylat-Harzes (Uvimer[®] 530 der Firma Bayer, Leverkusen) werden mit 36,5 Gew.-Teilen 5 Butandioldiacrylat und 100 Teilen Titandioxid (Anatas) in einer Porzellankugelmühle vermahlen. Anschließend werden 5 Gew.-Teile 4-(2-Hydroxyethoxy)-2-hydroxy-2-propylketon (Initiator nach Beispiel 1) und 3 Gew.-Teile N-Methyldiethanolamin eingerührt. Der in einer Schichtdicke von 10 µm auf Glasplatten aufgebrachte Lack lässt sich bei einer Bandgeschwindigkeit von 50 m/min und mit einer Strahlungsleistung von 160 W/cm zu einem geruchlosen, vergilbungsfreien Film aushärten.

Analog Beispiel 12 können die in den Beispielen 2 bis 8 15 und 5 genannten Verbindungen als Fotoinitiatoren in einen pigmentierten Lack eingearbeitet werden.

Beispiel 13

Strahlungshärtung einer Beschichtung auf Basis eines wässrigen Systems

20 20 g eines Mattierungsmittels auf Basis Kieselsäure (Mattierungsmittel OK 412 der Firma Degussa, Frankfurt/M.) werden in 166 g einer 50 %igen wässrigen Emulsion eines ungesättigten Acrylatharzes (Laromer[®] LR 8576 der Forma BASF AG; Ludwigshafen) dispergiert. Nach einer 25 Standzeit von 18 Stunden werden weitere 166 g der 50 %igen wässrigen Emulsion des ungesättigten Acrylatharzes und 35,2 g Wasser unter Rühren zugegeben und 5 g der Verbindung 4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon (Initiator und Beispiel 1) eingerührt.

- 26 -

- Die gebrauchsfertige Formulierung wird auf entfettete Glasplatten (10 x 10 cm) mit Spiralrakeln in einer Dicke von 50 µm aufgebracht. Die beschichteten Glasplatten werden 15 Minuten bei 100 °C getrocknet. Anschließend werden die Beschichtungen in einem Bestrahlungsgerät ("Mini-Cure"-Gerät der Fa. Primarc Ltd.) unter einer Quecksilbermitteldrucklampe (Lampenleistung 80 Watt/cm) mit einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min gehärtet. Der Belichtungsabstand beträgt ca. 10 cm.
- 5 10 Es werden voll ausgehärtete, klebfreie Beschichtungen erhalten.

In analoger Weise erhält man gleichermaßen gute Ergebnisse mit den Initiatoren der Beispiele 2-8.

Beispiel 14

- 15 Fotopolymerisation im wäßrigen System (Vergleichsversuche)

Als fotopolymerisierbares wäßriges System wird eine Lösung aus

- 20 21 Gew. % Natriumacrylat
9 Gew. % Acrylsäure
70 Gew. % Wasser

bereitet.

- In jeweils 50 g dieser Lösung werden 75 mg (0,5 Gew. %, bezogen auf die Menge an polymerisierbaren Verbindungen) 25 an Fotoinitiator zusammen mit 150 mg (1,0 Gew. %, bezogen auf die Menge an polymerisierbaren Verbindungen)

- 27 -

Triethanolamin als Coinitiator eingerührt. Als Fotoini-
tiator werden hierbei verwendet 4-(2-Hydroxyethoxy)-
phenyl-2-hydroxy-2-propylketon (Initiator und Beispiel 1)
und zum Vergleich die bekannten Fotoinitiatoren 1-Phenyl-
5 2-hydroxy-2-methylpropanon-1 (Darocur® 1173, Fa.
E. Merck) und 4-(Benzoylbenzyl)-trimethylammoniumchlorid
(Quantacure® BTC, Fa. Ward Blenkinsop). Die erste Sub-
stanz sowie die zweite der beiden Vergleichssubstanzen
lösen sich hierbei vollständig in dem wäßrigen System,
10 die erste der Vergleichssubstanzen lässt sich nur mehr
oder weniger gut dispergieren.

Die Proben werden in Küvetten gefüllt und diese jeweils
exakt 30 Sekunden mit einer Hg-Lampe der Strahlungs-
leistung 180 W (Type Q 600, Fa. Heraeus Original Hanau)
15 im Abstand von 5 cm bestrahlt.

Nach erfolgter Fotopolymerisation werden die Polymeri-
sat-Lösungen mit wäßriger Natronlauge neutralisiert und
durch Viskositätsmessung die erreichten mittleren Mol-
massen der Polymerisate bestimmt. Diese geben Aufschluß
20 über den erzielten Polymerisationsgrad und somit über
die Effektivität des jeweils eingesetzten Fotoinitia-
tors.

- 28 -

Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt das Ergebnis

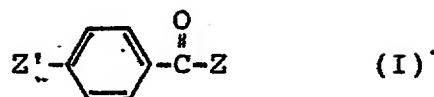
Tabelle 1

	Fotoinitiator	mittlere Molmasse des Polymerisates
5	4-(2-Hydroxyethoxy)- phenyl-2-hydroxy-2-propylketon (erfindungsgemäße Verbindung)	$1,4 \cdot 10^6$
10	1-Phenyl-2-hydroxy- 2-methylpropanon-(1) (Vergleichssubstanz)	$1,0 \cdot 10^6$
15	4-(Benzoylbenzyl)-trimethyl- ammoniumchlorid (Vergleichssubstanz)	$0,23 \cdot 10^6$

Es zeigt sich, daß sich bei Verwendung des erfindungsge-
mäßen Fotoinitiators erheblich höhere mittlere Molmassen
20 im Polymerisat erreichen lassen als mit den bekannten
Fotoinitiatoren bei sonst gleichen Versuchsbedingungen.

Patentansprüche**1. Verbindungen der allgemeinen Formel I**

5



worin

Z CR¹R²(OR³) oder Phenyl bedeutet mitR¹ H, C₁₋₆-Alkyl oder Phenyl,R² H, C₁₋₆-Alkyl oder C₁₋₆-Alkoxy,R³ H, C₁₋₆-Alkyl oder C₁₋₆-Alkanoyl

und

Z' Y-[CH₂]_m-X]_n- bedeutet mitX CH₂ oder O,Y OH; COOH, SO₃H einschließlich deren Alkali-,

Erdalkali- oder Ammoniumsalze sowie deren

Salze organischer Stickstoffbasen; NRR' mit

R und R' jeweils H, C₁₋₂₀-Alkyl oder C₁₋₄-Hydroxyalkyl, gegebenenfalls quarterniert

oder in Form der Säureadditionssalze,

n, m jeweils die Zahlen 1-4.

2. Eine Verbindung nach Anspruch 1 aus der Gruppe

4-(2-Hydroxyethyl)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon

4-(3-Hydroxypropyl)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon

4-(2-Aminoethyl)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon

5 4-(3-Aminopropyl)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon

4-(2-Hydroxycarbonylethyl)-phenyl-2-hydroxy-2-
propylketon

4-(3-Hydroxycarbonylpropyl)-phenyl-2-hydroxy-2-
propylketon

10 4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon

4-(2-Aminoethoxy)-phenyl-2-hydroxy-2-propylketon

4-[2-(Hydroxymethoxy)-ethoxy]-phenyl-2-hydroxy-2-
propylketon

15 4-(2-Hydroxydiethoxy)-phenyl-2-hydroxy-2-propyl-
keton

4-[2-(Hydroxycarbonylmethoxy)-ethoxy]-phenyl-2-
hydroxy-2-propylketon

4-(2-Hydroxyethyl)-benzophenon

4-(3-Hydroxycarbonylpropyl)-benzophenon

20 4-(2-Hydroxyethoxy)-benzophenon

4-(2-Hydroxyethoxy)-diethoxyacetophenon

3. Die Verbindung 4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl-2-
hydroxy-2-propylketon.

4. Verwendung der Verbindungen der Formel I, gegebenen-
falls zusammen mit bekannten Fotoinitiatoren und/oder
Sensibilisatoren, als Fotoinitiatoren für die Foto-
polymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindun-
gen oder solche enthaltender Systeme.

5. Verwendung nach Anspruch 4 als Fotoinitiatoren für die Fotopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen in wässrigen Systemen.
5. Verwendung nach Anspruch 4 zur Herstellung wässriger Polymerisat-Lösungen oder Polymerisat-Dispersionen.
7. Verwendung nach Anspruch 4 bei der Strahlungshärtung wässriger Präpolymerdispersionen.
8. Verfahren zur Fotopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen oder solche enthaltender Systeme, dadurch gekennzeichnet, daß man dem zu polymerisierenden Gemisch vor der Auslösung der Fotopolymerisation mindestens eine Verbindung der Formel I als Fotoinitiator zusetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man dem zu polymerisierenden Gemisch vor der Auslösung der Fotopolymerisation 0,01 bis 20 Gew.% einer Verbindung der Formel I zusetzt.
10. Fotopolymerisierbare Systeme, enthaltend mindestens eine ethylenisch ungesättigte fotopolymerisierbare Verbindung sowie gegebenenfalls weitere bekannte und übliche Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel I als Fotoinitiator enthalten.
11. Fotopolymerisierbares System nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,01 bis 20 Gew.% eine Verbindung der Formel I enthält.

12. Wässriges fotopolymerisierbares System enthaltend mindestens eine ethylenisch ungesättigte fotopolymerisierbare Verbindung sowie gegebenenfalls weitere bekannte und übliche Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung der Formel I als Fotoinitiator enthält.
5
13. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Polymerisationslösungen oder Polymerat-Dispersionen durch Fotopolymerisation von in wässrigem Medium befindlichen ethylenisch ungesättigten Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß dem zu polymerisierenden Gemisch vor der Auslösung der Fotopolymerisation mindestens eine Verbindung der Formel I als Fotoinitiator zugesetzt wird.
10
14. Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher oder hydrophiler Polymerivate durch Fotopolymerisation von in wässrigem Medium befindlichen ethylenisch ungesättigten Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Fotopolymerisation in Gegenwart von Fotoinitiatoren der Formel I durchgeführt wird.
15
20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP86/00198

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl. : 4 C07C 49/84, 49/83, 69/00, 59/90, 59/84, 143/11,
143/00, 97/10, 93/06; C08F 2/50//G03F 7/10

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ?

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl. 4	C07C 49/00; C07C 59/00; C07C 97/00; C07C 93/00

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*

Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	US, A, 2182786 (G.H.COLEMAN), 12 December 1939, see claims 1,5,6; example 1 ---	1,2
X	DE, A, 2001288 (ALLEN & HANBURY'S LTD.), 30 July 1970, see claims 1-4 ---	1,2
X	FR, A, 1059911 (HACO GESELLSCHAFT), 29 March 1954; see page 1; example 13 ---	1
X	FR, A, 2278327 (ROUSSEL-UCLAF), 13 February 1976; see claims 1,5 ---	1
Y	FR, A, 2391183 (MERCK PATENT GMBH), 15 December 1978, see claim; examples 5,6 ---	1,4
Y	DE, A, 2730462 (CIBA-GEIGY), 19 January 1978, see claims ---	1,4
Y	DE, A, 2232365 (BASF), 31 January 1974, see claims ---	1,4
X,Y	CH, A, 401943 (RICHARDSON-MERRELL), 15 November 1965, see page 2 ---	1 .../...

* Special categories of cited documents: ¹⁰

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

23 September 1986 (23.09.86)

Date of Mailing of this International Search Report

3 October 1986 (03.10.86)

International Searching Authority

European Patent Office

Signature of Authorized Officer

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
X, Y	CH, A, 401943 (RICHARDSON-MERRELL), 15 November 1965. see page 2 ---	1
Y	DE, A, 2000365 (PARKE, DAVIS & CY.), 23 July 1970, see page 10 ---	1
X	NL, A, 6918625 (MERCK & CO.), 23 February 1970, see claim 1 ---	1
X	FR, A, 1505328 (MERCK & CO.), 6 November 1967, see page 1 ---	1
X	FR, A, 2427329 (SOC. DE RECHERCHES INDUSTRIELLES S.O.R.I.), 28 December 1979, see claim 1 ---	1
X	US, A, 3914286 (A. MIEVILLE), 21 October 1975, see column 2 ---	1
Y	FR, A, 2300552 (LAB. FOURNIER), 10 September 1976, see claim 1 ---	1
Y	FR, A, 1516775 (SOC. DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC), 5 February 1968, see claim 1 -----	1

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 86/00198 (SA 12705)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 02/10/86

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A- 2182786		None		
DE-A- 2001288	30/07/70	NL-A-	7000464	15/07/70
		FR-A-	2034466	11/12/70
		GB-A-	1245711	08/09/71
		US-A-	3647881	07/03/72
		BE-A-	744348	13/07/70
		CH-A-	573379	15/03/76
		CH-A-	573884	31/03/76
		SE-B-	354466	12/03/73
FR-A- 1059911		None		
FR-A- 2278327	13/02/76	None		
FR-A- 2391183	15/12/78	NL-A-	7805346	21/11/78
		BE-A-	867137	17/11/78
		DE-A,C	2722264	23/11/78
		JP-A-	53144539	15/12/78
		GB-A-	1598592	23/09/81
		GB-A-	1598593	23/09/81
		AT-B-	368170	27/09/82
		US-A-	4347111	31/08/82
		SE-A-	7805579	18/11/78
		CH-A-	644772	31/08/84
		US-A-	4477681	16/10/84
		SE-B-	443788	10/03/86
DE-A- 2730462	19/01/78	FR-A-	2395979	26/01/79
		GB-A-	1544017	11/04/79
		JP-A-	53009733	28/01/78
		US-A-	4251341	17/02/81
DE-A- 2232365	31/01/74	NL-A-	7309148	03/01/74
		FR-A,B	2190842	01/02/74
		BE-A-	801696	02/01/74
		GB-A-	1431224	07/04/76
		US-A-	3998712	21/12/76
		JP-A-	49063775	20/06/74

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONAL APPLICATION NO.

PCT/EP 86/00198 (SA 12705)

CH-A-	401943	None		
DE-A-	2000365	23/07/70	FR-A-	2034456 11/12/70
			GB-A-	1246071 15/09/71
			US-A-	3609183 28/09/71
NL-A-	6918625	23/02/70	FR-M-	6189 22/07/68
			OA-A-	1269 15/02/69
			CH-A-	454830
			GB-A-	998835
			NL-C-	129087
			NL-A-	273765
			US-A-	3255241
FR-A-	1505328		NL-A-	6507081 06/12/65
			BE-A-	664819 02/12/65
			GB-A-	1111541
			CH-A-	462845
			US-A-	3379755
FR-A-	2427329	28/12/79	FR-A-	2427320 28/12/79
			GB-A, B	2024209 09/01/80
			GB-A-	2025942 30/01/80
			DE-A-	2921072 06/12/79
			US-A-	4238492 09/12/80
			JP-A-	54160353 19/12/79
			US-A-	4554371 19/11/85
US-A-	3914286	21/10/75	NL-A-	7001424 04/08/70
			DE-A, B, C	2003430 03/09/70
			FR-A, B	2035821 24/12/70
			CH-A-	515873 30/11/71
			GB-A-	1268321 29/03/72
			BE-A-	742484 14/05/70
			CA-A-	960670 07/01/75
			US-A-	3907792 23/09/75
			DE-A, B, C	2065956 14/07/77
			US-A-	4058552 15/11/77
			NL-A-	7900613 31/05/79

For more details about this annex :
 see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

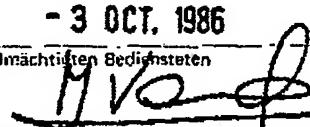
INTERNATIONAL APPLICATION NO.

PCT/EP 86/00198 (SA 12705)

US-A-	4233298	11/11/80
BE-A-	790026	01/02/73
SE-B-	385872	26/07/76
SE-A-	7504490	18/04/75
SE-B-	414497	04/08/80
CH-A-	543472	14/12/73
<hr/>		
FR-A- 2300552	10/09/76	
BE-A-	838435	11/08/76
NL-A-	7601461	16/08/76
LU-A-	74331	13/08/76
DE-A,C	2605382	26/08/76
FR-A,B	2342723	30/09/77
AU-A-	1105376	18/08/77
US-A-	4072705	07/02/78
GB-A-	1539897	07/02/79
JP-A-	51095049	20/08/76
US-A-	4179515	18/12/79
CA-A-	1069523	08/01/80
CA-A-	1072110	19/02/80
CH-A-	617657	13/06/80
CH-A-	620415	28/11/80
US-A-	4235896	25/11/80
AU-B-	512971	06/11/80
SE-A-	7601370	13/08/76
SE-A-	8005647	11/08/80
SE-B-	430329	07/11/83
<hr/>		
FR-A- 1516775	FR-M-	5903 25/03/68
<hr/>		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 86/00198

I. KLASSEFAKTION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int Cl. 4 C 07 C 49/84, 49/83, 49/82, 69/00, 59/90, 59/84, 143/11, 143/00, 97/10, 93/06, C 08 F 2/50//G 03 F 7/10		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete		
Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. ⁴	C 07 C 49/00; C 07 C 59/00; C 07 C 97/00; C 07 C 93/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	US, A, 2182786 (G.H. COLEMAN) 12. Dezember 1939, siehe Patentansprüche 1,5,6; Beispiel 1	1,2
X	DE, A, 2001288 (ALLEN & HANBURY LTD.) 30. Juli 1970, siehe Patentansprüche 1-4	1,2
X	FR, A, 1059911 (HACO GESELLSCHAFT) 29. März 1954, siehe Seite 1; Beispiel 13	1
X	FR, A, 2278327 (ROUSSEL-UCLAF) 13. Februar 1976, siehe Patentansprüche 1,5	1
Y	FR, A, 2391183 (MERCK PATENT GMBH) 15. Dezember 1978, siehe Patentansprüche; Beispiele 5,6	1,4
Y	DE, A, 2730462 (CIBA-GEIGY) 19. Januar 1978, siehe Patentansprüche	1,4 ./. .
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰: "A" Veröffentlichung, die dem allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "R" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundehliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfandenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfandenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "./" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
23. September 1986	- 3 OCT. 1986	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevoilächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	M. VAN MOL 	

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		Betr. Anspruch Nr.
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	
X	DE, A, 2222365 (BASF) 31. Januar 1974, siehe Patentansprüche	1, 4
X, Y	CH, A, 401943 (RICHARDSON-MERRELL) 15. November 1965, siehe Seite 2	1
Y	DE, A, 2000365 (PARKE, DAVIS & CY.) 23. Juli 1970, siehe Seite 10	1
X	NL, A, 6918625 (MERCK & CO.) 23. Februar 1970, siehe Patentanspruch 1	1
X	FR, A, 1505328 (MERCK & CO.) 6. November 1967, siehe Seite 1	1
X	FR, A, 2427329 (SOC. DE RECHERCHES INDUSTRIELLES S.O.R.I.) 28. Dezember 1979, siehe Patentanspruch 1	1
X	US, A, 3914286 (A. MIEVILLE) 21. Oktober 1975, siehe Spalte 2	1
Y	FR, A, 2300552 (LAB. FOURNIER) 10. September 1976, siehe Patentanspruch 1	1
Y	FR, A, 1516775 (SOC. DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC) 5. Februar 1968, siehe Patentanspruch 1	1

ABHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT UBER DIE
INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 86/00198 (SA 12705)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 2182786		keine	
DE-A- 2001288	30/07/70	NL-A- 7000464 FR-A- 2034466 GB-A- 1245711 US-A- 3647881 BE-A- 744348 CH-A- 573379 CH-A- 573884 SE-B- 354466	15/07/70 11/12/70 08/09/71 07/03/72 13/07/70 15/03/76 31/03/76 12/03/73
FR-A- 1059911		keine	
FR-A- 2278327	13/02/76	keine	
FR-A- 2391183	15/12/78	NL-A- 7805346 BE-A- 867137 DE-A,C 2722264 JP-A- 53144539 GB-A- 1598592 GB-A- 1598593 AT-B- 368170 US-A- 4347111 SE-A- 7805579 CH-A- 644772 US-A- 4477681 SE-B- 443788	21/11/78 17/11/78 23/11/78 15/12/78 23/09/81 23/09/81 27/09/82 31/08/82 18/11/78 31/08/84 16/10/84 10/03/86
DE-A- 2730462	19/01/78	FR-A- 2395979 GB-A- 1544017 JP-A- 53009733 US-A- 4251341	26/01/79 11/04/79 28/01/78 17/02/81
DE-A- 2232365	31/01/74	NL-A- 7309148 FR-A,B 2190842 BE-A- 801696 GB-A- 1431224 US-A- 3998712 JP-A- 49063775	03/01/74 01/02/74 02/01/74 07/04/76 21/12/76 20/06/74

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 86/00198 (SA 12705)

CH-A-	401943		keine	
DE-A-	2900365	23/07/70	FR-A-	2034456
			GB-A-	1246071
			US-A-	3609183
NL-A-	6918625	23/02/70	FR-M-	6189
			OA-A-	1269
			CH-A-	454830
			GB-A-	998835
			NL-C-	129087
			NL-A-	273765
			US-A-	3255241
FR-A-	1505328		NL-A-	6507081
			BE-A-	664819
			GB-A-	1111541
			CH-A-	462845
			US-A-	3379755
FR-A-	2427329	28/12/79	FR-A-	2427320
			GB-A, B	2024209
			GB-A-	2025942
			DE-A-	2921072
			US-A-	4238492
			JP-A-	54160353
			US-A-	4554371
US-A-	3914286	21/10/75	NL-A-	7001424
			DE-A, B, C	2003430
			FR-A, B	2035821
			CH-A-	515873
			GB-A-	1268321
			BE-A-	742484
			CA-A-	960670
			US-A-	3907792
			DE-A, B, C	2065956
			US-A-	4058552
			NL-A-	7900613

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

US-A-	4233298	11/11/80
BE-A-	790026	01/02/73
SE-B-	385872	26/07/76
SE-A-	7504490	18/04/75
SE-B-	414497	04/08/80
CH-A-	543472	14/12/73

FR-A- 2300552	10/09/76	BE-A-	838435	11/08/76
		NL-A-	7601461	16/08/76
		LU-A-	74331	13/08/76
		DE-A,C	2605382	26/08/76
		FR-A,B	2342723	30/09/77
		AU-A-	1105376	18/08/77
		US-A-	4072705	07/02/78
		GB-A-	1539897	07/02/79
		JP-A-	51095049	20/08/76
		US-A-	4179515	18/12/79
		CA-A-	1069523	08/01/80
		CA-A-	1072110	19/02/80
		CH-A-	617657	13/06/80
		CH-A-	620415	28/11/80
		US-A-	4235896	25/11/80
		AU-B-	512971	06/11/80
		SE-A-	7601370	13/08/76
		SE-A-	8005647	11/08/80
		SE-B-	430329	07/11/83

FR-A- 1516775	FR-M-	5903	25/03/68
---------------	-------	------	----------